

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-262482

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

B01J 35/02  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 21/10  
B01J 23/22  
B01J 23/26  
B01J 23/34  
B01J 23/38  
B01J 23/70  
B01J 23/70  
B01J 23/745  
B01J 23/755  
C07C 5/23  
C07C 5/25  
C07C 11/08  
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-311176

(22)Date of filing : 08.11.1996

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER

(72)Inventor : ANPO SHOICHI  
YAMASHITA HIROMI  
KANAI SAKUNOBU  
SATO KAZUHITO  
FUJIMOTO HISANORI

(30)Priority

Priority number : 08 26213 Priority date : 22.01.1996 Priority country : JP

## (54) PHOTOCATALYST, ITS PRODUCTION AND PHOTOCATALYTIC REACTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a photocatalyst capable of exhibiting its catalytic activity even by irradiation with visible light and to provide a photocatalytic reaction method using the photocatalyst under irradiation with visible light.

SOLUTION: Ions of one or more kinds of metals selected from among Cr, V, Cu, Fe, Mg, Ag, Pd, Ni, Mn and Pt are incorporated into TiO<sub>2</sub> from the surface toward the interior by  $\geq 1 \times 10^{15}$  ions/g-TiO<sub>2</sub>. Ions of one or more kinds of metals selected from among Cr, V, Cu, Fe, Mg, Ag, Pd and Pt are accelerated to high energy of  $\geq 30$  keV, radiated on TiO<sub>2</sub> and introduced into the TiO<sub>2</sub>. Photocatalytic reaction is allowed to take place in the presence of the resultant photocatalyst by irradiation with light in the region from UV to visible light.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-262482

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
B 0 1 D 53/86			21/10	Z
53/94				A
B 0 1 J 21/10			23/22	Z
				A
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-311176	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月8日	(72) 発明者	安保 正一 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学 工学部内
(31) 優先権主張番号	特願平8-26213	(72) 発明者	山下 弘巳 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学 工学部内
(32) 優先日	平8(1996)1月22日	(72) 発明者	金井 作信 茨城県岩井市矢作3004-67
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 折口 信五
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光触媒、光触媒の製造方法および光触媒反応方法

## (57) 【要約】

【課題】 可視光の照射によっても触媒活性を発現することができる光触媒、及びその光触媒の製造方法、並びにその光触媒による可視光照射下での光触媒反応方法を提供する。

【解決手段】 Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンが $1 \times 10^{15}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>以上の割合で酸化チタンの表面から内部に含有させる。Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、PdおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンを30KeV以上の高エネルギーに加速して、酸化チタンに照射し、該金属イオンを酸化チタンに導入する。上記の光触媒の存在下、紫外光から可視光の光を照射して光反応を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンが $1 \times 10^{23}$ イオン/g-酸化チタン以上の割合で酸化チタンの表面から内部に含有されていることを特徴とする光触媒。

【請求項2】 Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンを30KeV以上の高エネルギーに加速して、酸化チタンに照射し、該金属イオンを酸化チタンに導入することを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の光触媒の存在下、紫外光から可視光の光を照射して光反応を行うことを特徴とする光触媒反応方法。

【請求項4】 請求項1に記載の光触媒の存在下、紫外光から可視光の光を窒素酸化物に照射して分解反応を行うことを特徴とする窒素酸化物の分解反応方法。

【請求項5】 請求項1に記載の光触媒の存在下、紫外光から可視光の光をブテンに照射して異性化反応を行うことを特徴とするブテンの異性化反応方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光の照射によっても触媒活性を発現することができる光触媒、及びその光触媒の製造方法、並びにその光触媒による、可視光照射下での窒素酸化物の分解反応、ブテンの異性化反応などの光触媒反応方法に関するものであり、詳しくは加速された高エネルギーの金属イオンを照射することにより金属イオンを導入するイオン注入法を適用して特定の金属イオンを酸化チタンに導入した光触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンによる光触媒反応は、常温でクリーンに光エネルギーを化学エネルギーに変換する環境調和型プロセスとして注目され、環境浄化などへの応用研究が活発に行われている。特に、酸化チタンの光触媒活性を向上させるための超微粒子化やPt、Ag、Niなどの金属添加、可視光領域(約400nm~800nm)の光を利用するため、色素を酸化チタンに吸着させる研究などが行われている。

【0003】しかしながら、これまでの光触媒では約380nmよりも短い波長の紫外光領域では作用するが、波長の長い可視光領域での定常的な光触媒反応は不可能とされてきた。例えば、従来の酸化チタンを用いる光触媒反応の例として、窒素酸化物の分解反応、ブテンの異性化反応などが挙げられるが、これらの光触媒反応は紫外光照射下でのみ効率的に進行する。このため、太陽光だけでは5%程度の紫外光しか利用できず、実際に反応を起こさせるためには、水銀ランプのような紫外光照射が可能な光源が別途必要であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況の下になされたものであって、その目的は酸化チタンの光吸収帯を可視光領域までシフトさせ、可視光領域においても安定的に作用する光触媒を提供すること、およびこの光触媒に紫外光から可視光の光を窒素酸化物、ブテンなどの存在下で照射することによる窒素酸化物の分解反応およびブテンの異性化反応などの光触媒反応方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、半導体分野におけるドーピングの手段に利用されているイオン注入法に着目し、種々の触媒材料に対するイオン注入による触媒の電子状態の改質について検討し、さらに、酸化チタンへの種々の金属イオンの注入検討を重ね、光触媒特性に及ぼす金属イオンの影響を調べたところ、驚くべきことに特定の金属イオンを酸化チタンに導入させて得られる光触媒が、紫外光領域はもちろんのこと、これまで不可能とされてきた可視光領域(約400nm~800nm)の光の吸収を起し、可視光の光照射下での窒素酸化物の分解、およびブテンの異性化反応などの種々の光触媒反応に常温で活性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンが $1 \times 10^{23}$ イオン/g-酸化チタン以上の割合で酸化チタンの表面から内部に含有されていることを特徴とする光触媒を提供するものである。また、本発明は、Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンを30KeV以上の高エネルギーに加速して、酸化チタンに照射し、該金属イオンを酸化チタンに導入することを特徴とする光触媒の製造方法を提供するものである。さらに、本発明は、上記の光触媒の存在下、可視光を照射して光反応を行うことを特徴とする光触媒反応方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明の光触媒は酸化チタンに特定の金属イオンが含有されているものである。酸化チタンに導入される金属イオンは、Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンであり、好ましくはCr、V、Fe、Ni、Mnであり、特に好ましくはCr、Vである。また、前記金属イオンの電荷は特に制限ないが、通常注入前の金属イオンが加速された状態では1価で存在する場合が多い。なお、注入後は、酸化チタン中で金属イオンは、1~5価として存在する。これらの金属イオンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0008】酸化チタンに導入される金属イオンの導入量は、 $1 \times 10^{14}$  イオン/g-酸化チタン以上である。金属イオンの導入量の単位は、酸化チタン1g当たりの金属イオンの数を示す。金属イオンの導入量が $1 \times 10^{15}$  イオン/g-酸化チタン未満であると可視光領域の光を吸収し光触媒活性を発現する効果が得られない。金属イオンの導入量の上限は特に制限ないが、金属イオンの導入量が $1 \times 10^{21}$  イオン/g-酸化チタンを超えると前記光触媒活性が発現する効果が得られないことがあるので好ましくない。金属イオンの導入量の好ましい範囲は、金属イオンの種類により異なるが、通常 $1 \times 10^{15}$  ~  $5 \times 10^{18}$  イオン/g-酸化チタンの範囲が好ましく、特に $1 \times 10^{16}$  ~  $5 \times 10^{17}$  イオン/g-酸化チタンの範囲が好ましい。

【0009】基材である酸化チタンに導入された金属イオンは、酸化チタンの表面に存在してもよいが、酸化チタンの内部に大部分が存在することが好ましく、金属イオンの90%以上が酸化チタンの内部に存在することがより好ましく、さらに金属イオンの95%以上が酸化チタンの内部に存在することが好ましく、特に金属イオンの99%以上が酸化チタンの内部に存在することが好ましい。また、酸化チタンの内部に導入された金属イオンは、表面と表面から1000Åの深さの間に存在することが好ましく、特に表面と表面から300Åの深さの間に存在することが好ましい。さらに、酸化チタンの内部に導入された金属イオンは、均一に分散されていることが好ましい。なお、基材である酸化チタンとしては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ などが挙げられる。また、酸化チタンの結晶形は、特に制限されず、アナターゼ型、ルチル型、その他種々のタイプのものを用いることができる。本発明の光触媒は、前記金属イオンを酸化チタンの表面から内部に特定量含有している酸化チタンを成分とするものであるが、他の光触媒を併用してもよいし、他の基材を含有していてもよい。本発明の光触媒の形状は、種々の形態であってよく、例えば粉末、粒子、ペレット、膜などが挙げられ、粉末が好ましい。光触媒の粉末の平均粒径は、特に制限ないが、通常1~1000nmの範囲のものであればよく、好ましくは1~500nmの範囲であり、特に好ましくは5~50nmの範囲である。本発明の光触媒は、そのまま用いてもよいが、光触媒とバインダーとの混合物を塗布して膜状にして用いてもよいし、また紙などの支持体に担持させてもよい。

【0010】本発明の光触媒の製造方法においては、Cr、V、Cu、Fe、Mg、Ag、Pd、Ni、MnおよびPtからなる群から選択される1種以上の金属のイオンを30KeV以上の高エネルギーに加速して、酸化チタンに照射する。金属イオンのエネルギーは、30KeV以上であるが、好ましくは50~400KeVの範囲であり、特に好ましくは100~200KeVの範囲である。好ましい範囲は、金属イオン注入をより均一に

分散させることができ、かつ触媒の金属イオンによる構造破壊を防ぎ易い。金属イオンの照射量の好ましい範囲は、金属イオンの種類により異なるが、通常 $1 \times 10^{14}$  ~  $1 \times 10^{19}$  イオン/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、特に $1 \times 10^{16}$  ~  $1 \times 10^{17}$  イオン/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。金属イオンの照射量の単位は、照射面積1cm<sup>2</sup>当たりの金属イオンの数を示す。

【0011】本発明の光触媒を得るために用いられる金属イオンの導入法は、半導体分野における不純物のドーピングの手段に利用されているイオン注入法であり、加速された高エネルギーの金属イオンを半導体試料に照射させることにより金属イオンを半導体に注入し、半導体の電子状態の改質を行うものである。また、イオン注入法は、銅を中心とする金属材料の表面改質にも利用されている。

【0012】本発明の光触媒の製造方法において使用する酸化チタンの形状は、特に制限ないが、粉末状が好ましい。酸化チタンの粉末の平均粒径は、特に制限ないが、通常1~1000nmの範囲のものであればよく、好ましくは1~500nmの範囲であり、特に好ましくは5~50nmの範囲である。

【0013】本発明の光触媒は、紫外光領域はもちろんのこと、これまで不可能とされてきた可視光領域(約400~800nm)の光の吸収が起こる。このため、本発明の光触媒を用いて紫外光から可視光の光を照射して光反応を行うことができる。本発明の光触媒反応方法において使用される光は、紫外光から可視光の光であり、紫外光だけでもよいし、可視光だけでもよい。また紫外光から可視光の特定の波長の光を選定して照射してもよい。なお、紫外光から可視光の光が照射されていれば、この範囲外の光、例えば遠紫外光、赤外光が含まれていても差し支えない。本発明の光触媒反応方法において使用される紫外光から可視光の光の波長の好ましい範囲は、250~500nmの範囲である。本発明の光触媒反応方法において使用される紫外光から可視光の光の照射強度は、特に制限なく光触媒反応の種類に応じて適宜選定すればよい。

【0014】本発明の光触媒反応方法において使用される光触媒の量は、特に制限なく反応系に応じて適宜選定すればよいが、通常原料1モル当たり0.01~10.000gである。本発明の光触媒反応の例としては、例えば、紫外光から可視光の光を窒素酸化物の存在下において光触媒に照射して分解反応を行う窒素酸化物の分解反応方法、紫外光から可視光の光をブテンの存在下において光触媒に照射して異性化反応を行うことを特徴とするブテンの異性化反応方法などが挙げられる。ブテンの異性化反応としては、シス-2-ブテンと1-ブテン間の異性化、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテン間の異性化が挙げられる。

【0015】また、本発明の光触媒反応のその他の例と

しては、例えば上記ブテンの異性化反応以外のアルケンの光異性化反応、プロピレンと水からのエタンやメタン生成のようなアルケン・アルキンの水による光水素化分解反応、2-プロパノールからのアルデヒド・ケトン生成のようなアルコールの光酸化反応、一級アミンからの二級アミン生成反応、メタン・水・アンモニアからのグリシン・アラニンなどの光アミノ酸合成反応、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ のような光水性ガスシフト・光逆水性ガスシフト反応などの種々の光触媒反応が挙げられる。また、無尽蔵でクリーンな太陽光エネルギーの変換と蓄積という観点から、重要なものとしては太陽光を利用し、二酸化炭素の水による還元固定によって有用な有機化合物に導く光触媒反応が挙げられる。具体的には、二酸化炭素と水からのメタン合成反応、メタノール合成反応、ホルムアルデヒド合成反応などである。同様に、可視光領域の光を利用した水の酸素と酸素への光分解は、枯渇しないエネルギー源と無尽蔵で安価な原料を用い、貯蔵可能で環境汚染を伴わないという点から、太陽光エネルギーの理想的な有効利用法である。

【0016】本発明の光触媒は、その光触媒特性を利用して様々な用途に適用可能である。例えば、人体に直接悪影響を与え、かつ光化学スモッグや酸性雨の発生原因ともなり得るため、その効果的な除去手段の開発が望まれている、各種の燃焼機関より排出されている窒素酸化物についても、本発明の光触媒を用いることにより、これらの分解除去が可能となる。すなわち、建物の外壁もしくは塗装、道路や自動車の塗装、窓ガラスなどに適用することにより、太陽光照射下もしくは電灯などの何らかの光源下で、窒素酸化物が窒素と酸素に分解除去され無害化される。また、水中の有害物質を本発明の光触媒で分解し、水を浄化することが可能となる。水中の有害物質としては、例えばトリハロメタンなどが挙げられる。本発明の光触媒反応方法は、常温で行うことができるが、それに限定されず、通常0~200℃の範囲で行うことが可能である。

#### 【0017】

【作用】本発明の光触媒の光触媒反応機構については、現在のところ明らかではないが、従来より行われてきた触媒調製技術である含浸法、共沈法、アルコキシド法などによる酸化チタンを主成分とする触媒に金属を導入する方法では、可視光領域の光を吸収して光触媒活性を示すという本発明の効果は全く発現しないことから、本発明の光触媒の内部に金属イオンが均質かつ高分散に導入されていることに起因するものと考えられる。つまり、金属イオンが均質かつ高分散に導入されることにより、酸化チタンの電子状態に摂動が生じ、可視光を吸収できるようになり、この光の吸収により酸化チタン中に電子と正孔が生じ、光照射で生成した電子と正孔のうち、電子が表面の金属サイトへ移り、そこで金属の触媒作用により還元反応が効率よく進み、そのため正孔も酸化チタ

ン上で効率よく酸化反応が進み、その結果光触媒反応が効率よく進行するものと思われる。

#### 【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。なお、本発明は、これらの例によって何ら制限されるものではない。実施例において、酸化チタンへの金属イオンの導入量の測定、注入金属イオンの測定は、三次元SIMS（二次電子イオン質量分析法）、およびXPS（光電子分光法）より行った。

#### 【0019】実施例1

半導体の不純物のドーピングに用いる200KeVイオン注入装置を用い、Vイオンを加速して150KeVのエネルギーにして、平均粒子径21nmである酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）に、Vイオン照射量を $7.5 \times 10^{15}$ イオン/cm<sup>2</sup>にして照射し、酸化チタンにVイオンを注入した。得られたVイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のVイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Vイオン導入量は $7.5 \times 10^{16}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にVイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したVイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを注入Vイオン量の関数として測定した。得られた吸収スペクトルを図1に示す。

#### 【0020】実施例2

Vイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例1と同様にしてVイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

30 加速エネルギー：150KeV

Vイオン照射量： $1.5 \times 10^{16}$ イオン/cm<sup>2</sup>

得られたVイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のVイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Vイオン導入量は $1.5 \times 10^{17}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にVイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したVイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図1に示した。

#### 【0021】実施例3

Vイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例1と同様にしてVイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Vイオン照射量： $3.0 \times 10^{16}$ イオン/cm<sup>2</sup>

得られたVイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のVイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Vイオン導入量は $3.0 \times 10^{17}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面

から200Åの深さの間の内部にVイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したVイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図1に示した。

#### 【0022】比較例1

酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）の紫外光～可視光吸収スペクトルを実施例1と同様に測定した。得られた吸収スペクトルを図1に示した。図1より、酸化チタン単独ではバンドギャップ値が約380nmで約400nm以下の紫外光領域の光の吸収のみが起こり、可視光領域の光吸収は全く起こらなかったが、Vイオンをイオン注入法により注入した酸化チタン光触媒上では、400nm以上の可視光の吸収が起こっている様子が分かる。

#### 【0023】実施例4

半導体の不純物のドーピングに用いる200KeVイオン注入装置を用い、Crイオンを加速して150KeVのエネルギーにして、平均粒子径21nmである酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）に、Crイオン照射量を $1 \times 10^{16}$ イオン/cm<sup>2</sup>にして照射し、酸化チタンにCrイオンを注入した。得られたCrイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のCrイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Crイオン導入量は $1 \times 10^{17}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にCrイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したCrイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを導入Crイオン量の関数として測定した。得られた吸収スペクトルを図2に示す。

#### 【0024】実施例5

Crイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例4と同様にしてCrイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Crイオン照射量： $1.5 \times 10^{16}$ イオン/cm<sup>2</sup>

得られたCrイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のCrイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Crイオン導入量は $1.5 \times 10^{17}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にCrイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したCrイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図2に示した。

#### 【0025】実施例6

Crイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施

例4と同様にしてCrイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Crイオン照射量： $12 \times 10^{16}$ イオン/cm<sup>2</sup>

得られたCrイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のCrイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Crイオン導入量は $12 \times 10^{17}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にCrイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したCrイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図2に示した。図2より、比較例1と同様に酸化チタン単独ではバンドギャップ値が約380nmで約400nm以下の紫外光領域の光の吸収のみが起こり、可視光領域の光吸収は全く起こらなかったが、Crイオンをイオン注入法により注入した酸化チタン光触媒上では、400nm以上の可視光の吸収が起こっている様子が分かる。以上のように、本発明の特定の金属イオンを含有した酸化チタンは、可視光領域の光を吸収するという、従来では考えられなかった光学特性を発現することが明らかとなった。

#### 【0026】実施例7

半導体への不純物のドーピングに用いる200KeVイオン注入装置を用い、Feイオンを加速して150KeVのエネルギーにして、平均粒子径21nmである酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）に、Feイオン照射量を $7.5 \times 10^{15}$ イオン/cm<sup>2</sup>にして照射し、酸化チタンにFeイオンを注入した。得られたFeイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のFeイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Feイオン導入量は $7.5 \times 10^{16}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にFeイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。

#### 【0027】実施例8

Feイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例7と同様にしてFeイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Feイオン照射量： $1.5 \times 10^{16}$ イオン/cm<sup>2</sup>

得られたFeイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のFeイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Feイオン導入量は $1.5 \times 10^{17}$ イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にFeイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。

#### 【0028】実施例9

Feイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施

例7と同様にしてFeイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Feイオン照射量： $3.0 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>

得られたFeイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のFeイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Feイオン導入量は $3.0 \times 10^{17}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にFeイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。

#### 【0029】実施例10

半導体の不純物のドーピングに用いる200KeVイオン注入装置を用い、Feイオンを加速して150KeVのエネルギーにして、平均粒子径21nmである酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）に、Feイオン照射量を $2.2 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>にして照射し、酸化チタンにFeイオンを注入した。得られたFeイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のFeイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Feイオン導入量は $2.2 \times 10^{16}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にFeイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したFeイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを注入Feイオン量の関数として測定した。得られた吸収スペクトルを図3に示す。

#### 【0030】実施例11

Feイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例10と同様にしてFeイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Feイオン照射量： $6.6 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>

得られたFeイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のFeイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Feイオン導入量は $6.6 \times 10^{16}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にFeイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したFeイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図3に示した。

#### 【0031】実施例12

Feイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例10と同様にしてFeイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Feイオン照射量： $1.3 \times 10^{16}$  イオン/cm<sup>2</sup>

得られたFeイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のFeイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Feイオン導入量は $1.3 \times 10^{17}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にFeイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したFeイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図3に示した。図3より、酸化チタン単独ではバンドキャップ値が約380nmで約400nm以下の紫外光領域の光の吸収のみが起こり、可視光領域の光吸収は全く起こらなかったが、Feイオンをイオン注入法により注入した酸化チタン光触媒上では、400nm以上の可視光の吸収が起こっている様子が分かる。

#### 【0032】実施例13

半導体の不純物のドーピングに用いる200KeVイオン注入装置を用い、Niイオンを加速して150KeVのエネルギーにして、平均粒子径21nmである酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）に、Niイオン照射量を $2.2 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>にして照射し、酸化チタンにNiイオンを注入した。得られたNiイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のNiイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Niイオン導入量は $2.2 \times 10^{16}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にNiイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したNiイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを導入Niイオン量の関数として測定した。得られた吸収スペクトルを図4に示す。

#### 【0033】実施例14

Niイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例13と同様にしてNiイオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150KeV

Niイオン照射量： $6.6 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>

得られたNiイオンが導入された酸化チタンからなる光触媒のNiイオンの分散状態を三次元SIMSおよびXPSにより測定した結果、Niイオン導入量は $6.6 \times 10^{16}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub>であり、酸化チタンの表面と表面から200Åの深さの間の内部にNiイオン導入量の99%以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製したNiイオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図4に示した。

#### 【0034】実施例15

Niイオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施



例 4 と同様にして Ni イオンを注入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150 KeV

Ni イオン照射量： $1.3 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>

得られた Ni イオンが導入された酸化チタンからなる光触媒の Ni イオンの分散状態を三次元 SIMS および XPS により測定した結果、Ni イオン導入量は  $1.3 \times 10^{17}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub> であり、酸化チタンの表面と表面から 200 Å の深さの間の内部に Ni イオン導入量の 99% 以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製した Ni イオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図 4 に示した。図 4 より、比較例 1 と同様に酸化チタン単独ではバンドギャップ値が約 380 nm で約 400 nm 以下の紫外光領域の光の吸収のみが起こり、可視光領域の光吸収は全く起こらなかったが、Ni イオンをイオン注入法により注入した酸化チタン光触媒上では、400 nm 以上の可視光の吸収が起こっている様子が分かる。以上のように、本発明の特定の金属イオンを含有した酸化チタンは、可視光領域の光を吸収するという、従来では考えられなかった光学特性を発現することが明らかとなった。

#### 【0035】実施例 16

半導体の不純物のドーピングに用いる 200 KeV イオン注入装置を用い、Mn イオンを加速して 150 KeV のエネルギーにして、平均粒子径 21 nm である酸化チタン（デグサ社製、商品名：P-25）に、Mn イオン照射量を  $1 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup> にして照射し、酸化チタンに Mn イオンを注入した。得られた Mn イオンが導入された酸化チタンからなる光触媒の Mn イオンの分散状態を三次元 SIMS および XPS により測定した結果、Mn イオン導入量は  $1 \times 10^{15}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub> であり、酸化チタンの表面と表面から 200 Å の深さの間の内部に Mn イオン導入量の 99% 以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製した Mn イオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを導入 Mn イオン量の関数として測定した。得られた吸収スペクトルを図 5 に示す。

#### 【0036】実施例 17

Mn イオンの注入条件を下記のようにする以外は、実施例 16 と同様にして Mn イオンを導入した酸化チタンからなる光触媒を調製した。

加速エネルギー：150 KeV

Mn イオン照射量： $3 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>

得られた Mn イオンが導入された酸化チタンからなる光触媒の Mn イオンの分散状態を三次元 SIMS および XPS により測定した結果、Mn イオン導入量は  $3 \times 10^{15}$  イオン/g-TiO<sub>2</sub> であり、酸化チタンの表面と表

面から 200 Å の深さの間の内部に Mn イオン導入量の 99% 以上がほぼ均一に分散されていることが確認された。上記のようにして調製した Mn イオンを導入した酸化チタンからなる光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを図 5 に示した。図 5 より、比較例 1 と同様に酸化チタン単独ではバンドギャップ値が約 380 nm で約 400 nm 以下の紫外光領域の光の吸収のみが起こり、可視光領域の光吸収は全く起こらなかったが、Mn イオンをイオン注入法により注入した酸化チタン光触媒上では、400 nm 以上の可視光の吸収が起こっている様子が分かる。以上のように、本発明の特定の金属イオンを含有した酸化チタンは、可視光領域の光を吸収するという、従来では考えられなかった光学特性を発現することが明らかとなった。

#### 【0037】実施例 18

ブテンの異性化反応

50 ml のバイレックスガラス製定容容器に実施例 4 にて調製した Cr イオン導入酸化チタン光触媒 250 mg を入れて密封した。真空排気後、20 Torr のシス-2-ブテンを導入し、波長 450 nm 以下の光を光学フィルターにて遮断した水銀ランプを光源として、照度 2,000 μW/cm<sup>2</sup> の光をシス-2-ブテンの存在下で光触媒に照射し、室温でブテンの異性化反応を行った。反応生成物をマイクロシリンジで一定時間ごとに採取し、ガスクロマトグラフィーにて 1-ブテン、トランス-2-ブテン生成の経過時間に対する生成量を定量した。この結果を図 6 に示した。

#### 【0038】比較例 2

実施例 18 において Cr イオン導入酸化チタン光触媒の代わりに、比較例 1 で使用した酸化チタン単独を用いる以外は実施例 18 と同様にしてシス-2-ブテンの異性化反応を行った。この結果を図 6 に合わせて示した。図 6 から明らかなように、約 450 nm 以上の可視光照射下では、酸化チタン単独では殆ど反応が進行しないのに対して、本発明の Cr イオン導入酸化チタン光触媒を使用することにより、シス-2-ブテンの 1-ブテン、トランス-2-ブテンへの異性化反応が常温においても光触媒反応として効率よく進行することが分かる。

#### 【0039】実施例 19

一酸化窒素の分解反応

50 ml のバイレックスガラス製定容容器に実施例 4 にて調製した Cr イオン導入酸化チタン光触媒 250 mg を入れて密封した。真空排気後、20 Torr の一酸化窒素を導入し、波長 450 nm 以下の光を光学フィルターにて遮断した水銀ランプを光源として、室温で一酸化窒素の分解反応を行った。このときの光の照度は 2,000 μW/cm<sup>2</sup> であった。反応生成物をサンプリングチューブで一定時間ごとに採取し、ガスクロマトグラフィーにて N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O の生成量を経過時間に対して定量した。一酸化窒素は、生成物の量に応じて減少して

いることを確認した。この結果を図7に示した。

#### 【0040】比較例3

実施例19においてCrイオン導入酸化チタン光触媒の代わりに、比較例1で使用した酸化チタン単独を用いる以外は実施例19と同様にして一酸化窒素の分解反応を行った。この結果を図7に合わせて示した。図7から明らかなように、約450nm以上の可視光照射下では、酸化チタン単独では反応が進行しないのに対して、本発明のCrイオン導入酸化チタン光触媒を使用することにより、一酸化窒素の分解反応が常温においても光触媒反応として効率よく進行することが分かる。

#### 【0041】実施例20

##### ブテンの異性化反応

50mlのバイレックスガラス製定容容器に実施例1にて調製したVイオン導入酸化チタン光触媒250mgを入れて密封した。真空排気後、20Torrのシス-2-ブテンを導入し、波長450nm以下の光を光学フィルターにて遮断した水銀ランプを光源として、照度2,000μW/cm<sup>2</sup>の光をシス-2-ブテンの存在下で光触媒に照射し、室温でブテンの異性化反応を行った。反応生成物をマイクロシリンジで一定時間ごとに採取し、ガスクロマトグラフィーにて1-ブテン、トランス-2-ブテン生成の経過時間に対する生成量を定量した。この結果を図8に示した。

#### 【0042】比較例4

実施例20においてVイオン導入酸化チタン光触媒の代わりに、比較例1で使用した酸化チタン単独を用いる以外は実施例20と同様にしてシス-2-ブテンの異性化反応を行った。この結果を図8に合わせて示した。図8から明らかなように、約450nm以上の可視光照射下では、酸化チタン単独では反応が進行しないのに対して、本発明のVイオン導入酸化チタン光触媒を使用することにより、シス-2-ブテンの1-ブテン、トランス-2-ブテンへの異性化反応が常温においても光触媒反応として効率よく進行することが分かる。

#### 【0043】実施例21

##### 一酸化窒素の分解反応

50mlのバイレックスガラス製定容容器に実施例1にて調製したVイオン導入酸化チタン光触媒250mgを入れて密封した。真空排気後、20Torrの一酸化窒

素を導入し、波長450nm以下の光を光学フィルターにて遮断した水銀ランプを光源として、室温で一酸化窒素の分解反応を行った。このときの光の照度は2,000μW/cm<sup>2</sup>であった。反応生成物をサンプリングチューブで一定時間ごとに採取し、ガスクロマトグラフィーにてN<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oの生成量を経過時間に対して定量した。一酸化窒素は、生成物の量に応じて減少していることを確認した。この結果を図9に示した。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明の光触媒は、紫外光領域はもちろんのこと、これまで不可能とされてきた可視光領域の光の吸収が起こるため、本発明の光触媒の存在下で、紫外光から可視光の光を照射して種々の光反応を促進させることができる。本発明の光触媒、光触媒の製造方法、および光触媒反応方法は、極めて画期的なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルである。

【図2】本発明の一実施例である光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルである。

【図3】本発明の一実施例である光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルである。

【図4】本発明の一実施例である光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルである。

【図5】本発明の一実施例である光触媒の紫外光～可視光吸収スペクトルである。

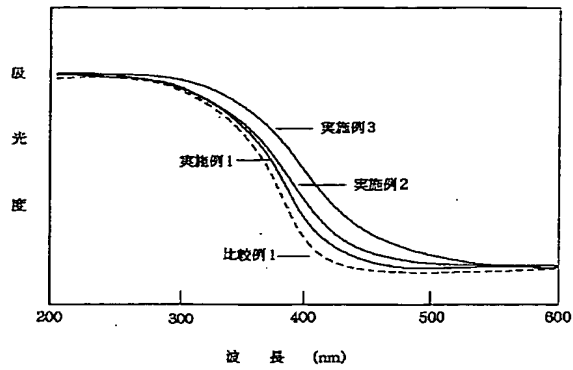
【図6】本発明の一実施例である光触媒を使用したブテンの異性化反応方法において、1-ブテン、トランス-2-ブテン生成の経過時間に対する生成量を定量した図である。

【図7】本発明の一実施例である光触媒を使用した一酸化窒素の分解反応方法において、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O生成の経過時間に対する生成量を定量した図である。

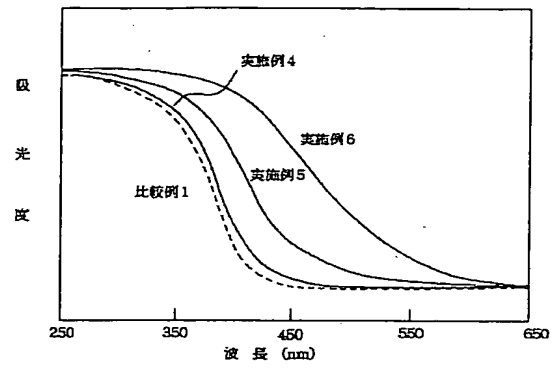
【図8】本発明の一実施例である光触媒を使用したブテンの異性化反応方法において、1-ブテン、トランス-2-ブテン生成の経過時間に対する生成量を定量した図である。

【図9】本発明の一実施例である光触媒を使用した一酸化窒素の分解反応方法において、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O生成の経過時間に対する生成量を定量した図である。

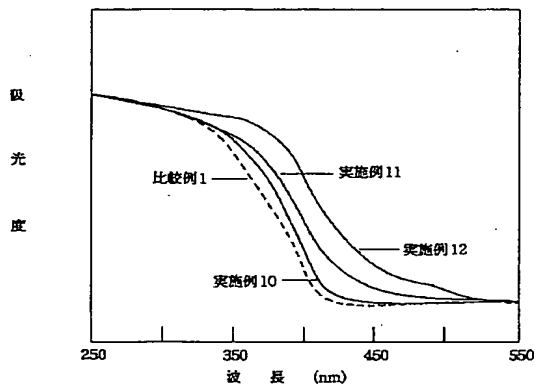
【図1】



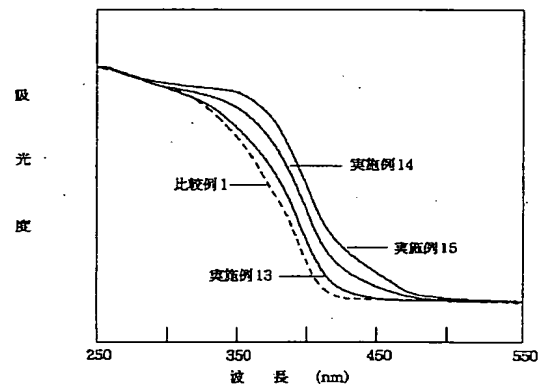
【図2】



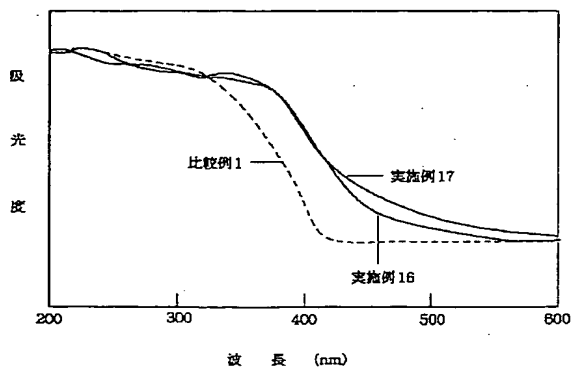
【図3】



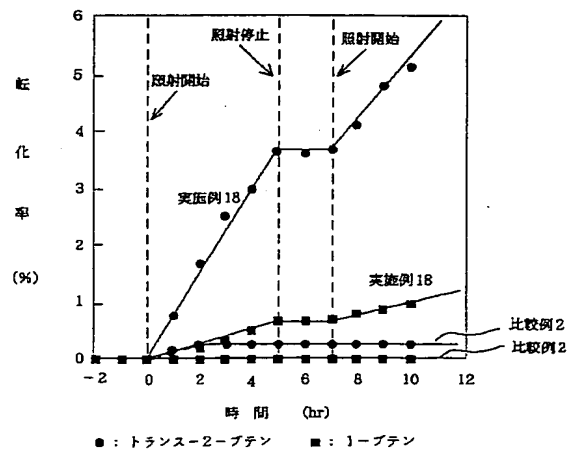
【図4】



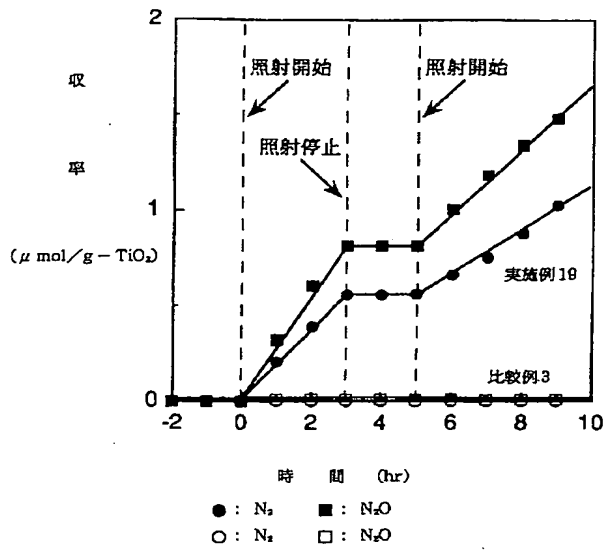
【図5】



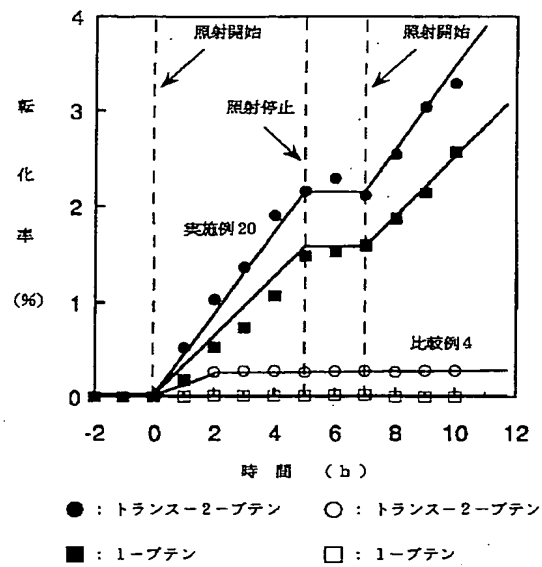
【図6】



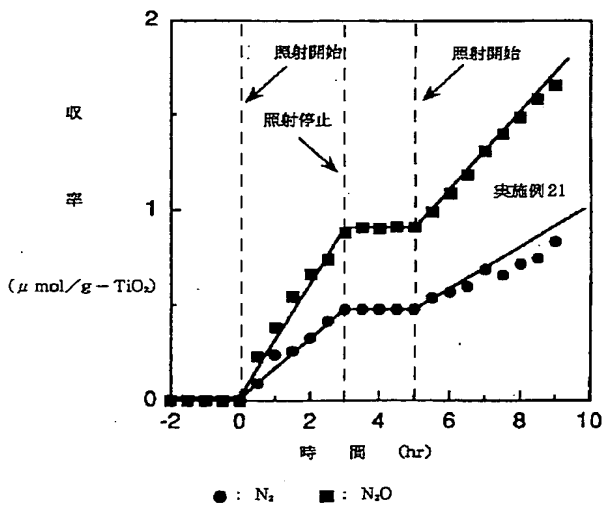
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 23/22

23/26

23/34

23/38

識別記号

庁内整理番号

F I

B 01 J 23/26

23/34

23/38

23/70

技術表示箇所

Z

A

Z

A

Z

Z

Z A B A

(11)

特開平9-262482

23/70		6958-4H	C 0 7 C	5/23	
	Z A B	6958-4H		5/25	
23/745		6958-4H		11/08	
23/755			C 0 7 B	61/00	3 0 0
C 0 7 C	5/23		B 0 1 D	53/36	J
	5/25				1 0 2 G
	11/08		B 0 1 J	23/74	3 0 1 Z
// C 0 7 B	61/00	3 0 0			3 0 1 A
					3 2 1 Z
					3 2 1 A

(72)発明者 佐藤 一仁  
埼玉県幸手市権現堂1134-2

(72)発明者 藤本 尚則  
茨城県北相馬郡守谷町松前台1-30-5-  
202